

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА КОКСОВАНИЯ И УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕЙ ПЫЛИ НА КОЭФФИЦИЕНТ АНИЗОМЕТРИИ ПЕКОВОГО КОКСА

Б.Ш. Дыскина, Е.М. Малютина

С развитием цивилизации проблема охраны окружающей среды все более приобретает планетарный характер. Особенность электродного производства – интенсивное образование углеродсодержащей пыли. Соответственно, на всех технологических переделах действует система пылеулавливания. В зависимости от точки сбора различают пыль сырого и прокаленного коксов, антрацитов и термоантрацитов, пересыпочных материалов печей обжига и графитации, а также пыль механической обработки графитированных и обожженных изделий. Многие годы фильтровая пыль систематически вывозилась и поныне вывозится на свалку. Согласно данным авторов работы [1], в 1982 году количество углеродсодержащих отходов, вывезенных на свалку, по советской электродной подотрасли составило 26,8 тыс. тонн, из них фильтровой пыли – 17,1 тыс. тонн, в том числе по одному из электродных заводов – 4,5 тыс. тонн. Хотя в 80-е годы была разработана комплексная программа по снижению потерь и рациональному использованию отходов, этот же электродный завод в 2005 году вывез на свалку еще большее количество фильтровой пыли – порядка 7 тыс. тонн.

В настоящих условиях дефицитной сырьевой базы электродной подотрасли России, обусловленной отсутствием производства малосернистых нефтяных и пековых коксов для графитированных электродов, ограниченным производством пекового электродного кокса [2–4], проблема рекуперации электрофильтровой пыли, содержащей углерод в пределах 95–98 %, остается актуальной. Одновременно вовлечение пыли в технологию могло бы привести к снижению твердых выбросов и сокращению площади свалок.

Электрофильтровые углеродсодержащие пыли неоднородны по гранулометрическому составу, удельной поверхности и зольности [5], что является препятствием для прямого использования их в качестве сырьевого материала. В литературе известны способы применения углеродсодержащих пылей:

- в качестве компонента угольной шихты [6];
- в качестве окускованного твердого топлива [7];
- путем изготовления нудель-графита и после-

дующим его использованием как технологического сырья для производства угольной продукции [5].

Однако эти способы не получили широкого промышленного внедрения.

Для данного исследования выбраны угольная (УП) и графитированная (ГП) пыли Челябинского электродного завода, отобранные с электрофильтров цеха механической обработки угольной и графитированной продукции, соответственно (табл. 1). В технологии производства угольной продукции основные сырьевые материалы термоантрацит и каменноугольный пек перерабатывают по схеме: прессование → обжиг (900–1000 °С); графитированной – прокаленные нефтяной или пековый коксы и пек – по схеме: прессование → обжиг (900–1000 °С) → охлаждение до температуры окружающей среды → графитация (~2500 °С). Из этого следует, что угольная пыль состоит, в основном, из частиц термоантрацита и кокса связующего, полученного при температурах порядка 1000 °С; графитированная – прокаленного нефтяного или пекового кокса плюс кокса связующего, прошедшие двухстадийную термообработку 1000 и 2500 °С с промежуточным охлаждением. На наш взгляд, исходя из основного состава этих пылей, они могли бы быть вполне пригодны в качестве наполнителя при производстве пекового кокса.

С использованием проб этих пылей нами изготовлены лабораторные образцы пекового кокса из среднетемпературного каменноугольного пека Челябинского КХП (ГОСТ 10200–83). Качество пека представлено в табл. 2.

Количество наполнителя, введенного в пек – 10, 20, 30 и 40 % и контрольная проба – без добавок. Коксование проводили в режиме полукоксования с конечной температурой 500 °С и коксования – 900 °С, а также в режиме, моделирующим коксование полукокса (500 + 900 °С). Режимы термообработки представлены на рис 1.

В режиме полукоксования (500 °С) с наполнителем в количестве 10 и 20 % получен кусковой пековый кокс серо-черного цвета, при большем содержании – получена коксовая мелочь с содержанием частиц более 4 мм до 80 %. В режиме коксования (900 °С) получен кусковой пековый кокс во всех пробах.

Характеристика проб углеродсодержащей электрофильтровой пыли

Таблица 1

Пробы ЭФ пыли	Зольность, %	Д _и , г/см ³	Сера, %	Массовая доля частиц менее 0,05 мм, %
графитированной	0,56–1,12	2,18	0,33	67,44
угольной	2,18	1,71	0,78	44,48

Таблица 2

Показатели качества каменноугольного пека

Наименование показателя	Значение	Норма ГОСТ 10200-83		
		марка А	марка Б	марка В
Температура размягчения, °С	66,5	65-70	67-73	85-90
Массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле (α -фракция), %	32,26	24-28	25-31	не менее 31
Выход летучих веществ, %	62,5	59-63	58-62	53-57
Зольность, %	0,23	не более 0,3		

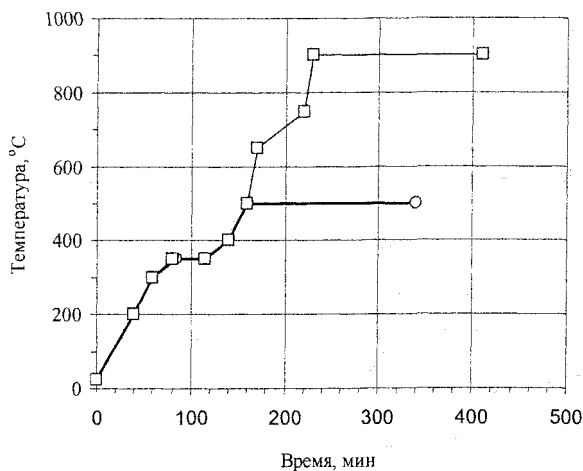


Рис. 1. Графики коксования: □ – 900 °С и полукоксования ○ – 500 °С.

Макроструктура образцов кокса с графитированной пылью менее плотная, чем с угольной, пористость равномерная по всей поверхности. У коксов с угольной пылью – пористость менее равномерная. На всех образцах полученного кокса проведено определение коэффициента анизотрии частиц размером 1–2 мм. Результаты представлены в табл. 3.

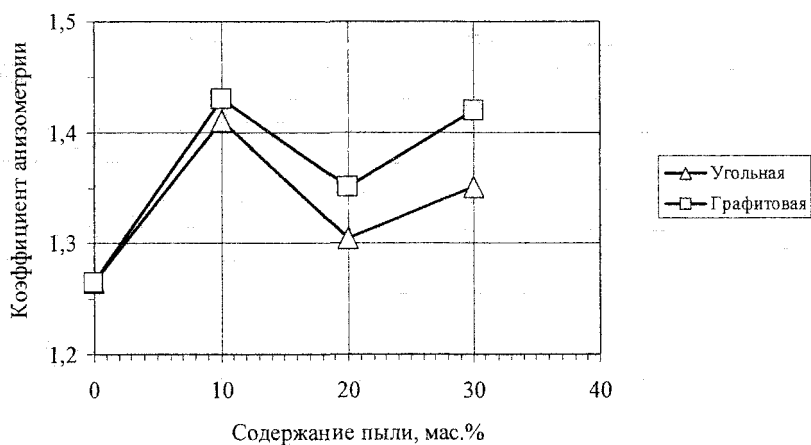
Из табл. 3 видно, что при однократной термообработке введение наполнителя обусловило повышение анизотрии частиц на 12,6–6,3 % в режиме полукоксования, и на 6,5–3,3 % – коксования. Двукратная термообработка (полукоксование → охлаждение → коксование) заметно способствовала увеличению анизотрии частиц контрольного пекового кокса на 15,4–11,8 %. В этом режиме наполнение пека пылевыми частицами способствовало получению пекового кокса более изотропной структуры: коэффициент анизотрию частиц снизился при добавке 10 % пыли на 4,9–6,3 %; 20 % – на 2,8–0,7 % и 30 % – на 3,5–2,1 %.

Влияние материала пыли особенно заметно при полукоксовании пека. Характер зависимости анизотрии частиц пекового кокса от количества наполнителя одинаковый (рис. 2а), но графитированная пыль в большей мере способствует повышению анизотрии зерен кокса. Это может быть связано с ориентирующим влиянием структуры графита на мезофазные превращения, а возможно и меньшей зольностью графитированной пыли. В работе [8] методом реплик на электронном просвечивающем микроскопе выявлено, что скол кокса из пека без наполнителей имеет мелкоглобулярное строение с размером глобул 0,1–0,2 мкм. Введение в пек термоантрацита привело к увеличению размеров глобулярных образований до 0,4–0,6 мкм, а графита – до 0,35–1,30 мкм, наблюдались и очень крупные единичные глобулы до 2 мкм. В работе [9] показано, что снижение зольности с 1,70 до 0,28 % приводит к увеличению коэффициента анизотрии удельного электросопротивления пекового кокса с 1,12 до 1,33; линейного термического расширения – с 1,05 до 1,33.

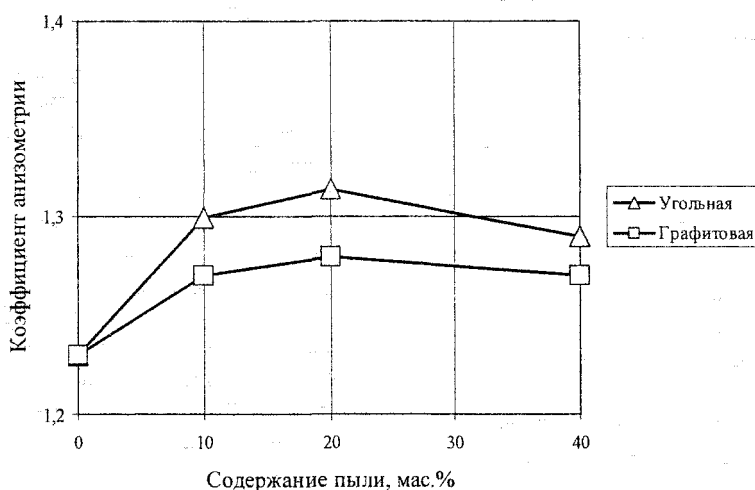
Разность влияния графитированной и угольной пылей возрастает пропорционально увеличению количества ($\Delta = 0,19x$). При наполнении 30 % разность составила 5,2 %. В образцах режима коксования (900 °С) влияние материала пыли значительно меньше. При наполнении 10–20 % разница составила 2,3 %, более анизотричны образцы с угольной пылью. С увеличением количества пыли разность снизилась до 1,6 % с преобладающим влиянием на анизотрию графитированной пыли (рис. 2б). Полукоксы, полученный в режиме 500 °С, подвергли коксованию при 900 °С. Повторная термообработка обусловила выравнивание коэффициента анизотрии частиц пекового кокса с наполнением, независимо от вида и количества пыли. При этом у всех образцов пекового кокса двухстадийной обработки уровень анизотрии выше, чем

Таблица 3
Влияние режима коксования и количества наполнителя на коэффициент анизотрии пекового кокса

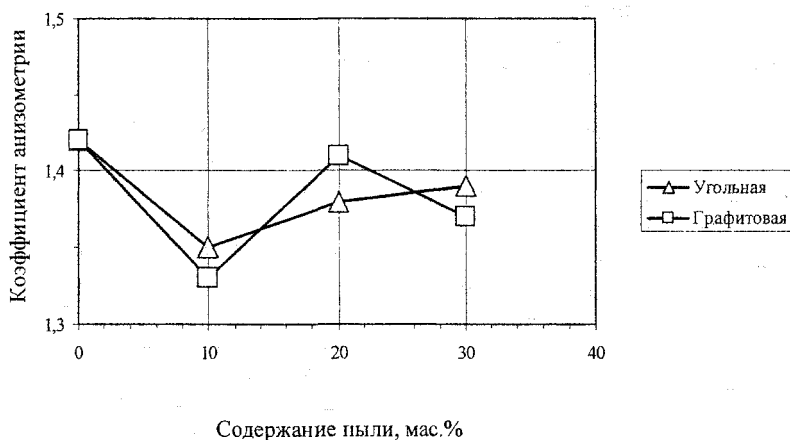
Режим коксования	Количество пыли								Пек без пыли
	10 %		20 %		30 %		40 %		
	УП	ГП	УП	ГП	УП	ГП	УП	ГП	
500 °С	1,41	1,43	1,30	1,35	1,35	1,42	–	–	1,27
900 °С	1,30	1,27	1,31	1,28	–	–	1,27	1,29	1,23
500 + 900 °С	1,35	1,33	1,38	1,41	1,39	1,37	–	–	1,42



а)



б)



в)

Рис. 2. Зависимость коэффициента анизотропии от количества наполнения и режима коксования: а – 500 °С; б – 900 °С; в – 500 + 900 °С

полученных однократным нагревом при 900 °С (рис. 2в). По всей видимости, структура кокса, сформировавшаяся в режиме полукоксования (500 °С) или охлаждения замораживается, а затем при повторном нагреве (прокалке) стабилизируется, и в значительной мере, сохраняется. При однократном нагреве до 900 °С (без выдержки при 500 °С) скорость нагрева, очевидно, превышает

скорость образования устойчивых структурных составляющих, формирующих анизотропные свойства зерновых фракций кокса.

В промышленности пековый кокс получают коксованием в камерных печах. Максимальная температура в осевой плоскости коксового пирога составляет 900-1100 °С, в периферии близ стенок камеры может достигать 1200-1300 °С. Пробы

промышленного пекового кокса из объема коксового пирога и пристеночные отличаются макроструктурой. Кокс из объема крупнопористый, серо-черного цвета, характеризуется волокнистой структурой, коэффициент анизотропии составил 1,52. Пристеночные образцы кокса - более плотные мелкопористые, матовые с коэффициентом анизотропии, равным 1,36. Таким образом, чем выше температура и скорость коксования сырья, тем меньше анизотропия полученного кокса. Поскольку объем лабораторного коксования был невелик, анизотропия зерен лабораторных коксов близка к анизотропии промышленного пристеночного кокса. Из табл. 3 видно, что режим коксования, моделирующий промышленный, способствует формированию более изотропного кокса.

В электродных технологиях используют прокаленные коксы. Температура прокаливания 1200-1300 °С. Прокаливанию подвергают, так называемые «сырые» нефтяные коксы замедленного коксования, полученные при температурах 450-500 °С, прокаливают и пековые коксы камерного коксования. Этим в большей мере реализуется способ сохранения анизотропных структур в нефтяных коксах и изотропных - в пековых. Наполнение пека графитированной и угольной пылью в исследованных количествах позволяет поддерживать уровень анизотропии пекового кокса не ниже, чем у пекового полукокса. С повышением анизотропии частиц кокса, соответственно, возрастает и анизотропия таких свойств, как удельное электросопротивление, линейное термическое расширение изделий на его основе.

Таким образом, применение фильтровой углеродсодержащей пыли в технологии производства пекового кокса целесообразно с точки зрения регулирования качества пекового кокса и утилизации пыли.

Выводы

1. Экспериментально выявлено, что наполнение среднетемпературного пека фильтровой графитированной или угольной пылью приводит к формированию кускового пекового кокса при введении пылей до 20 % в режиме полукоксования; до 40 % - в режиме коксования.

2. Показано, что повышению анизотропии прокаленного пекового кокса способствует прокатка предварительно полученного полукокса без добавок или с 20-30 %-ным наполнением углеродсодержащей пылью. Режим коксования с одно-

кратным нагревом до 900 °С, моделирующий промышленный, способствует формированию наиболее изотропного кокса без введения добавок.

Литература

1. Классификация, учет и использование вторичных материальных ресурсов в электродном производстве / ВТ Зеленкин, Л. А. Шкатова, И.П. Шохина и др. // Тезисы докладов и сообщений V всесоюзной научно-технической конференции электродного производства «Повышение качества и эксплуатационной стойкости углеродной продукции», 1983. - С. 71-73
2. Проблема кокса для производства графитированных электродов / П.Б. Рабин, Н.И. Воробьев, Н.Р. Сайфуллин и др. // Сб. науч. тр. «Современные проблемы производства и эксплуатации углеродной продукции».- Челябинск, 2000. - С. 26-27
3. Селезнев, А.К Проблема сырьевой базы электродной промышленности // А.Н. Селезнев, В. И. Костиков, Н.Н. Шипков // Химия твердого топлива. - 1999 - № 4. - С. 64-68.
4. Селезнев, А.Н. Углеродистое сырье для электродной промышленности / А.Н. Селезнев. - М: Профиздат, 2000. - 85 с.
5. Туйчина, О.Г. Использование отходов электродного производства в технологии изготовления футеровочных блоков / О.Т. Туйчина, И.Г. Пуль, Н.Ф. Кондрашенкова // Тезисы докладов и сообщений V всесоюзной научно-технической конференции электродного производства «Повышение качества и эксплуатационной стойкости углеродной продукции». - Челябинск, 1983. - С. 337-340.
6. Коксовая пыль как компонент угольной шихты / С.Д. Тихое, А.В. Березин, П.Д. Нагибин и др. // Кокс и химия. - 2004. - № 2.- С 10-13.
7. Ухов, О.А. Получение брикетированного связующего и регулирование физико-химических свойств формованного топлива-восстановителя: автореферат дис. канд. техн. наук / О.А. Ухов. - Уфа, 1983. - 23 с.
8. Структурные особенности кокса из пека при добавлении различных наполнителей / О.Б. Громова, С.И. Михайлец, В.Е. Громов, Ю.К. Сухов // Тезисы докладов и сообщений VI всесоюзной научно-технической конференции электродной промышленности. - Челябинск, 1988. -С. 17
9. Фиалков, А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе / А.С. Фиалков - М. Аспект Пресс, 1997.-718 с.